



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 683 241 B 1**

⑩ **DE 695 18 354 T 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 22 C 38/44

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 695 18 354.0
⑥⑤ Europäisches Aktenzeichen: 95 610 027.5
⑥⑤ Europäischer Anmeldetag: 19. 5. 1995
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 22. 11. 1995
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 16. 8. 2000
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 26. 4. 2001

DE 695 18 354 T 2

- ③① Unionspriorität:
1113294 21. 05. 1994 KR
- ⑦③ Patentinhaber:
Park, Yong Soo, Seoul, KR
- ⑦④ Vertreter:
Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, SE

- ⑦② Erfinder:
Park, Yong Soo, 1000-3 Bangbae-Dong, Seoul, KR;
Kim, Young Sik, Andong, Kyungsangbook-Do, KR

- ⑤④ Rostfreier Duplex-Stahl mit hoher Korrosionsbeständigkeit

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 18 354 T 2

Best Available Copy

95610027.5

Park, Yong Soo

ROSTFREIER DUPLEX-STAHLE MIT HOHER KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein rostfreie Duplexphasen-Stähle mit einer Austenit-Ferrit-Duplexphasen-Matrix und guter Beständigkeit sowohl gegen Spannungskorrosions-Rissbildung als auch Lochfraß, der zur Verwendung auf den Gebieten der Wärmeaustauscher, die Meerwasser als Kühlwasser verwenden, Tanks und Rohren von Entsalzungsanlagen, RGD- (Rauchgasentschwefelungs-) Geräten, Fossilkraftwerken, Rohren und Leitungen von Raffinerien und petrochemischen Anlagen, Ausrüstung von chemischen Anlagen und Anlagen der Abwasserentsorgung geeignet ist.

Beschreibung des Standes der Technik

Es wird typisch festgestellt, dass rostfreie Stähle Spezialstähle sind, die im Vergleich zu den anderen Legierungsstählen eine ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Jedoch weisen typische kommerzielle rostfreie Stähle weder eine gute Beständigkeit gegen Spannungskorrosions-Rissbildung (SKR) noch gegen Spaltkorrosion, wie Lochfraß, auf, so dass die typischen rostfreien Stähle nicht als Materialien für Gerätschaften für Umgebungen, die eine hohe Konzentration an Chloridion aufweisen, verwendet werden können. Unter diesem Aspekt wird eine Titanlegierung oder eine Superlegierung auf Nickel-Basis anstelle der typischen rostfreien Stähle als Material für Ausrüstungen für Umgebungen verwendet, die eine hohe Konzentration an Chloridion aufweisen.

Jedoch sind die Titanlegierung und die Superlegierung auf Nickel-Basis nicht nur bezüglich ihrer Produktionsmengen beschränkt, sondern sind, verglichen mit den typischen rostfreien Stählen, auch sehr teuer. In Hinblick darauf gab es fortwährende Untersuchungen über die Entwicklung von verbessertem korrosionsbeständigem rostfreiem Stahl durch Steuerung der Zusammensetzung von Legierungselementen des rostfreien Stahls.

Beispielsweise wird festgestellt, dass sowohl AISI 316 (Sammi Specialty Steel Co. Ltd., Korea), der durch die Zugabe von 2 – 3 % Mo zu austenitischem rostfreiem Stahl AISI 304 erzeugt wird, als auch austenitischer rostfreier Stahl wie der Stickstoff-befrachtete AISI 317 LNM (Creusot-Loire Industrie, Frankreich) eine etwas verbesserte Korrosionsbeständigkeit des rostfreien Stahls aufweisen. Jedoch wird ebenfalls festgestellt, dass diese rostfreien Stähle in speziellen Korrosionsumgebungen, wie Chloridion-haltiger Lösung unter Zugspannung, eine schlechte Beständigkeit gegen SKR aufweisen. In einer Bemühung, die Probleme dieser rostfreien Stähle zu überwinden, ist rostfreier Duplexphasen-Stahl mit einer Austenit-Ferrit-Duplexphasen-Matrix vorgeschlagen worden.

Jedoch wird die Korrosionsbeständigkeit des rostfreien Duplexphasen-Stahls im Fall einer Alterungswärmebehandlung des rostfreien Stahls verringert. In dieser Hinsicht wird die Korrosionsbeständigkeit der Güter aus rostfreiem Stahl unweigerlich verringert, wenn der Stahl erwärmt wird, wie beispielsweise durch Schweißen. Eine solche Verringerung der Korrosionsbeständigkeit des typischen

korrosionsbeständigen rostfreien Stahls aufgrund der Alterungswärmebehandlung wird durch Umwandlung der Ferrit-Phase des rostfreien Duplexphasen-Stahls in die Austenit II-Phase und die sigma-Phase verursacht, die eine große Menge an Chrom und Molybdän einschließen und eine hohe Härte aufweisen.

Das US-Patent Nr. 4,500,351 offenbart einen rostfreien Duplexphasen-Gußstahl, der bei anodischer Polarisation bei Temperaturen von 50°C – 78°C in 1 molarer NaCl-Lösung keinen Lochfraß erzeugt, der aber bei 47,5° in 10%-igem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Spaltkorrosion erzeugt.

Die EP 0 545 753 A beschreibt rostfreie Duplex-Stähle, die sich von den rostfreien Duplex-Stählen der Erfindung unterscheiden, indem sie einen niedrigen Gehalt an Molybdän von 2 – 4 % sowie einen erforderlichen Gehalt an Wolfram von 1,5 % bis soviel wie 5 % aufweisen. Die EP-A-0 594 935 offenbart rostfreie Duplex-Stähle mit einem Molybdän-Gehalt von 3,5 – 4,5 Gew.-%. Als Beispiel angegeben sind Stähle mit 3,88 Gew.-% Mo, 4,23 Gew.-% Mo und 4,02 Gew.-% Mo.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Es ist deshalb ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen korrosionsbeständigen rostfreien Duplexphasen-Stahl bereitzustellen, der eine Austenit-Ferrit-Duplexphasen-Matrix aufweist und einen verringerten Gehalt des teuren Nickels und eine verbesserte Beständigkeit sowohl gegen Spannungskorrosions-Rissbildung als auch Lochfraß in Chloridion-haltiger Umgebung aufweist.

Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, einen korrosionsbeständigen rostfreien Duplexphasen-Stahl bereitzustellen, der kaum durch die Alterungswärmebehandlung beeinflusst wird, sondern eine verbesserte Beständigkeit sowohl gegen Spannungskorrosions-Rissbildung als auch Lochfraß aufweist.

Um das obige Ziel zu erreichen, ist die vorliegende Erfindung in Anspruch 1 angegeben.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

Die obigen und andere Gegenstände, Merkmale und weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden klarer aus der folgenden detaillierten Beschreibung verstanden, wenn diese in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen genommen wird, in denen:

Fig. 1 eine grafische Darstellung ist, welche die Ergebnisse eines Spannungskorrosions-Rissbildungs-Tests von Legierungsproben dieser Erfindung in einer siedenden Lösung von 42%-igem MgCl_2 in Übereinstimmung mit Abwandlungen vom Ferrit-Gehalt der Legierungsproben zeigt;

die Fig. 2A und 2B grafische Darstellungen sind, die vergleichend die Ergebnisse eines Spannungskorrosions-Rissbildungs-Tests der getesteten Legierungsproben (Fig. 2A: Proben 7, 8 und 9; Fig. 2B: Proben 10, 11 und 12) und von rostfreiem Stahl AISI 304 in der siedenden Lösung von 42%-igem MgCl_2 zeigen;

die Fig. 3 eine grafische Darstellung ist, die vergleichend die Ergebnisse eines Lochfraßtests (Eintauchungstest) der getesteten Proben (Proben Nr. 1, 2, 3, 4, 5 und 6), von rostfreiem Stahl AISI 316L und von rostfreiem Stahl SUS M329 zeigt;

Fig. 4 eine grafische Darstellung ist, die vergleichend die Ergebnisse eines Lochfraßtests (anodischen Polarisationstests) der getesteten Legierungsproben (Proben Nr. 1, 2, 3, 4, 5 und 6), von rostfreiem Stahl AISI 316L und von rostfreiem Stahl SUS M329 zeigt;

Fig. 5 eine grafische Darstellung ist, die vergleichend die Ergebnisse eines Lochfraßtests (anodischen Polarisations-tests: 70°C, 0,5N HCl + 1N NaCl) der getesteten Legierungsproben (Proben Nr. 31, 32, 33, 34, 35, 36 und 37) und von rostfreiem Stahl SAF 2507 zeigt;

Fig. 6 eine grafische Darstellung ist, die vergleichend die Ergebnisse eines Lochfraßtests (anodischen Polarisations-tests: 80°C, 22 %iges NaCl) der getesteten Legierungsproben (Proben Nr. 31, 32, 33, 34, 35, 36 und 37), von rostfreiem Stahl AISI 316L (Sammi Special Steel Co Ltd., Korea), rostfreiem Stahl SAF 2507 (Sandvik Steel Co., Schweden), rostfreiem Stahl Zeron 100 (Weir Co., UK) und rostfreiem Stahl UR52N+ (Creusot-Loire Industrie Co., Frankreich) zeigt;

die Fig. 7A und 7B grafische Darstellungen sind, welche die Ergebnisse eines Lochfraßtests (anodischen Polarisations-tests: 50°C, 0,5N HCl + 1N NaCl) der Legierungsproben 31 bzw. 37 dieser Erfindung gemäß Alterungswärmebehandlungen zeigen; und

Fig. 8 eine grafische Darstellung ist, welche die Ergebnisse eines Lochfraßtests (anodischen Polarisations-tests: 50°C, 0,5N HCl + 1N NaCl) von rostfreiem Stahl UR52N+ (Creusot-Loire Industrie Co., Frankreich) gemäß einer Alterungswärmebehandlung zeigt.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Der rostfreie Duplexphasen-Stahl der vorliegenden Erfindung schließt als obligatorische Elemente 20 – 30 Gew.-% Chrom, 3 – 9 Gew.-% Nickel, 5 – 8 Gew.-% Molybdän, 0,20 Gew.-% oder weniger Kohlenstoff, 0,5 – 2,0 % Silicium, 3,5 Gew.-% oder weniger Mangan, 0,25 – 0,5 % Stickstoff und einen Rest an Eisen sowie die fakultativen Elemente, die in dem einzigen Anspruch angegeben sind, ein.

Um nicht nur den Einfluss einer Alterungswärmebehandlung zu verringern, sondern auch die Korrosionsbeständigkeit des resultierenden rostfreien Stahls zu verbessern, kann der rostfreie Stahl weiter mit mindestens einem Element versetzt sein, das aus der Gruppe 1,5 Gew.-% oder weniger Titan, 3 Gew.-% oder weniger Wolfram, 2 Gew.-% oder weniger Kupfer und 2 Gew.-% oder weniger Vanadium ausgewählt ist.

Um die Wärmeverarbeitbarkeit zu verbessern, kann der rostfreie Stahl mit mindestens einem Element versetzt sein, das aus der Gruppe von 0,001 – 0,01 Gew.-% Bor, 0,001 – 0,1 Gew.-% Magnesium, 0,001 – 0,1 Gew.-% Calcium und 0,001 – 0,2 Gew.-% Aluminium ausgewählt ist.

Wenn man den vorliegenden korrosionsbeständigen rostfreien Duplexphasen-Stahl mit den typischen rostfreien Stählen vergleicht, weist der vorliegende rostfreie Stahl eine relativ höhere kritische Lochfraßtemperatur von etwa 95 – 90°C in 10%-iger $\text{FeCl}_3 : 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung auf. Zusätzlich weist der vorliegende rostfreie Stahl nicht nur einen hohen passiven Bereich von nicht weniger als 1000 mV auf, sondern erzeugt auch kaum Lochfraß in einer anodischen Polarisation; demgemäß weist er eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf und ist ein Ersatz für eine teure Titanlegierung oder teure Superlegierung auf Nickel-Basis.

Der vorliegende rostfreie Stahl zeigt kaum eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit nach einer Alterungswärmebehandlung, so dass der rostfreie Stahl den Vorteil aufweist, dass er kaum durch die Alterungswärmebehandlung beeinflusst wird. Man nimmt an, dass der Grund, warum der vorliegende rostfreie Stahl kaum durch die Alterungswärmebehandlung beeinflusst wird, das Ergebnis einer geeigneten Steuerung des Austenit-Ferrit-Phasenverhältnisses ist. Im Fall der Zugabe von Titan zu dem rostfreien Stahl wird als Ergebnis der Alterungswärmebehandlung eine Titan-Verbindung in dem Stahl ge-

bildet, und die Titan-Verbindung verlangsamt die Umwandlung von Ferrit in sigma + Austenit II. Man nimmt auch an, dass eine derartige Verlangsamung der Umwandlung verursacht, dass der vorliegende rostfreie Stahl kaum durch die Alterungswärmebehandlung beeinflusst wird.

In der vorliegenden Erfindung weist der rostfreie Stahl die höchste Korrosionsbeständigkeit auf, wenn sein Ferrit-Gehalt etwa 40 – 50 Gew.-% beträgt. Der Grund, warum der rostfreie Stahl im Fall eines Ferrit-Gehalts von etwa 40 – 50 Gew.-% die höchste Korrosionsbeständigkeit aufweist, liegt darin, dass die mechanisch harte Ferrit-Phase unter geringer oder mittlerer Spannung als Hindernis für die Einführung von Gleitfähigkeit wirkt. Die Ferrit-Phase wirkt auch elektrochemisch als Anode für die Austenit-Phase in der Chlorid-Umgebung, so dass die Austenit-Phase die Kathode wird. Eine derartige Austenit-Phase verzögert die Rissbildung während der Auflösung der Ferrit-Phase. In einem gegebenen Kunststoffmodell weist die Austenit-Phase eine Spannungskomponente auf, die kleiner ist als diejenige der Ferrit-Phase, weist aber einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei hoher Temperatur auf, so dass die Austenit-Phase im Fall von Abkühlung leichter zusammenschrumpft als die Ferrit-Phase. Unter diesem Gesichtspunkt wird eine verbleibende Druckspannung in der Außenseite der Grenzfläche zwischen den Phasen erzeugt und beschränkt eine mögliche Rissbildung, so dass die Phasen in der Matrix die Rissbildungsfortpflanzung begrenzen. Deshalb hat Ferrit zu etwa 50 Gew.-% die höchste Korrosionsbeständigkeit des rostfreien Stahls zur Folge.

Die Elemente des rostfreien Duplexphasen-Stahls dieser Erfindung weisen ihre intrinsischen Funktionen auf und werden aufgrund der folgenden Gründe bevorzugt in ihrem Gehalt begrenzt.

Chrom

Chrom (Cr) ist ein Element für die Ferrit-Stabilisierung und wirkt als eines der bedeutenden Elemente für die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung. Um die Austenit-Ferrit-Duplexphasen-Matrix in der Legierung (rostfreiem Stahl) dieser Erfindung zu bilden, sollten mindestens 20 Gew.-% Chrom in der Legierung eingeschlossen werden, wobei man die Bilanz von Kohlenstoff, Stickstoff, Nickel, Molybdän, Silicium und Mangan in Betracht zieht. Wenn man jedoch das Phasenverhältnis der Austenit-Ferrit-Duplexphasen, die mechanische Eigenschaft und die Kosten des resultierenden rostfreien Stahls erwägt, sollten der Legierung nicht mehr als 30 Gew.-% zugesetzt werden.

Nickel

Nickel (Ni) ist ein starkes Element für die Austenit-Stabilisierung und ein vorteilhaftes Element für die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung, so dass mindestens 3 Gew.-% Nickel in der Legierung eingeschlossen werden. Um nicht nur das gewünschte Phasenverhältnis des Austenit-Ferrits gemäss der Bilanz der anderen Elemente beizubehalten, sondern auch die Kosten der resultierenden Legierung zu verringern, ist der Gehalt an Nickel auf 9 Gew.-% beschränkt und liegt bevorzugter im Bereich von 4 bis 8 Gew.-%.

Molybdän

Molybdän (Mo) ist ein Element für die Ferrit-Stabilisierung und wirkt als eines der bedeutenden Elemente für die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung. Es wird bevorzugt, den Gehalt an Molybdän im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit und Phasenstabilität während einer Wärmebehandlung auf 8 Gew.-% zu begrenzen. Der Gehalt von Molybdän liegt im Bereich von 5 bis 8 Gew.-% und bevorzugter mit einer oberen Grenze von 7 Gew.-%.

Kohlenstoff

Kohlenstoff (C) ist eines der bedeutenden Elemente für die mechanische Variable, da es ein starkes Element für die Austenit-Stabilisierung ist. Da jedoch der Kohlenstoff sowohl die Korrosionsbeständigkeit als auch die Wärmeverarbeitbarkeit verringert, ist es erwünscht, den Gehalt an Kohlenstoff auf bis zu 0,20 Gew.-% zu begrenzen. Im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung wird es mehr bevorzugt, den Gehalt an Kohlenstoff auf bis zu 0,03 Gew.-% zu begrenzen.

Silicium

Silicium (Si) ist ein Element für die Ferrit-Stabilisierung und zeigt eine Desoxidations-Wirkung während des Schmelzens und wirkt als Element für die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der resultierenden Legierung. Jedoch verringert übermäßiges Silicium sowohl die Zähigkeit als auch die Dehnbarkeit der resultierenden Legierung, so dass der Gehalt an Silicium im Bereich von 0,5 bis 2,0 Gew.-% liegt. Zusätzlich wird es im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung auch bevorzugt, den Gehalt an Silicium auf bis zu 1,0 Gew.-% zu begrenzen.

Stickstoff

Stickstoff (N) ist ein starkes Element für die Austenit-Stabilisierung und wirkt als eines der bedeutenden Elemente für die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung. Wenn Stickstoff zusammen mit Molybdän in der Legierung eingeschlossen ist, wird aufgrund der Verbesserung der Eigenschaft der passiven Schicht die Wirkung von Stickstoff erhöht. Wenn der Gehalt von Kohlenstoff in der resultierenden Legierung für eine Verbesserung der Zwischenkorn-Korrosionsbeständigkeit verringert wird, ist es möglich, das verringerte mechanische Verhalten der Legierung durch Zugabe von Stickstoff zu kompensieren. Der Gehalt an Stickstoff wird im Hinblick auf die Bilanz der anderen Elemente und des gewünschten Phasenverhältnisses von Austenit-Ferrit auf bis zu 0,5 Gew.-% begrenzt. Zusätzlich ist es im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung auch wünschenswert, den Gehalt an Stickstoff bei nicht weniger als 0,25 zu belassen.

Kupfer

Kupfer ist ein Element für die Austenit-Stabilisierung und stärkt die Matrix der resultierenden Legierung und erhöht die Festigkeit der resultierenden Legierung. Jedoch verringert übermäßiges Kupfer die Korrosionsbeständigkeit der resultierenden Legierung. In Schwefelsäuren erhöht Cu die Korrosionsbeständigkeit. Falls vorhanden, sollte die Legierung Cu unter 2 Gew.-% aufweisen.

Titan

Titan ist ein Element mit einer Desoxidations-Wirkung während des Schmelzens und kann der Legierung für die Verbesserung der Zwischenkorn-Korrosionsbeständigkeit zugesetzt werden. Wenn Titan für eine Beständigkeit gegen Zwischenkorn-Korrosion zugesetzt wird, ist es erforderlich, das Verhältnis des Titans zu der Menge an zugesetztem Kohlenstoff zu berücksichtigen. Der Gehalt an Titan, falls vorhanden, liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, um nach der Alterungswärmebehandlung die Korrosionsbeständigkeit in Umgebungen, die Chlorid enthalten, zu erhöhen.

Jede Legierungsprobe der vorliegenden Erfindung wird wie folgt erzeugt.

Nachdem eine Vorhersage über den beabsichtigten Ferrit-Gehalt gemacht worden ist, indem man unter Berücksichtigung des Einflusses von Stickstoff sowohl das Chrom-Äquivalent als auch das Nickel-

Äquivalent berechnet, werden die Gradienten von elektrolytischem Eisen (99,9 % Reinheit), Chrom (99,6 % Reinheit), Molybdän (99,8 % Reinheit), Nickel (99,9 % Reinheit), Fe-Si und Fe-Cr-N mit kommerziellem Reinheitsgrad in einem Magnesiumoxid-Tiegel eines Hochfrequenz-Induktionsofens unter gasförmiger Stickstoffumgebung geschmolzen und danach unter Verwendung einer ausreichend vorgeheizten Metallform oder Sandform zu einem Gussblock geformt.

Das Chrom-Äquivalent ($Cr_{Äq}$) und das Nickel-Äquivalent ($Ni_{Äq}$) werden gemäß den folgenden Gleichungen 1 bzw. 2 berechnet.

$$Cr_{Äq} = \% Cr + 1,5 \% Si + \% Mo + \% Cb - 4,99 \quad (1)$$

$$Ni_{Äq} = \% Ni + 30 \% C + 0,5 \% Mn + 26 (\% N - 0,02) + 2,77 \quad (2)$$

Für die Erzeugung von geschmiedetem Material wird der Gussblock durch spanabhebende Bearbeitung oder durch Schleifen maschinell zu einer geeigneten Größe verarbeitet und anschließend über eine Durchwärmungszeit von mindestens 1 h/inch einer Durchwärmung bei einer Temperatur von 1050 - 1250°C unterzogen. Nach der Durchwärmung wird der Gussblock einer Warmwalzung unterzogen und in Wasser gekühlt. Da im Fall einer niedrigeren Endbearbeitungstemperatur des Warmwalzens aufgrund einer Fällung der sigma-Phase ein Risiko der Rissbildung in der heißen Platte besteht, sollte die Endbearbeitungstemperatur des Warmwalzens bei mindestens 1000°C gehalten werden. Um Oxide zu entfernen, die als Ergebnis des Warmwalzens auf der heißen Platte gebildet worden sind, wird der Gussblock nach Dekapieren in einer Lösung von 10 % HNO_3 + 3 % HF bei einer Temperatur von 66°C durch Kaltwalzen auf eine Dicke von 1 - 2 mm gewalzt.

Um die Gusserzeugnisse, die warmgewalzten Produkte oder die kaltgewalzten Produkte des rostfreien Stahls der Erfindung ein optimales Verhalten aufweisen zu lassen, wird es bevorzugt, die Produkte 1 - 2 min/mm (Dicke) bei einer Temperatur von 1100 - 1150°C im Einklang mit den Zusammensetzungen der Legierung zu glühen. Nach dem Glühen werden die Produkte wieder in einer Lösung von 10 % HNO_3 + 3 % HF bei einer Temperatur von 66°C einem Dekapieren unterzogen, um Oxidzunder von den Produkten zu entfernen.

Der Test für die Beständigkeit gegen Spannungskorrosions-Rissbildung (SKR) des vorliegenden rostfreien Stahls wurde durch den SKR-Test des konstanten Ausdehnungsraten-Tests durchgeführt, der durch den Standard G 36 - 75 von ASTM (American Society of Testing and Materials) vorgeschlagen wird. Das heißt, die resultierenden Legierungsproben der Erfindung wurden in eine Korrosionszelle eingetaucht, die 42 % $MgCl_2$ bei einer konstanten Temperatur von 154°C enthielt, und die Bruchzeiten der Proben in der Korrosionszelle wurden gemessen. In diesem Fall weist, je länger die Bruchzeit einer Legierungsprobe ist, die Legierungsprobe eine desto höhere SKR-Beständigkeit auf.

Die Beständigkeit gegen Lochfraß-Korrosion der Legierungsproben dieser Erfindung wurde sowohl durch einen Gewichtsverlusttest als auch einen anodischen Polarisations-test gemessen.

Der Gewichtsverlusttest bei den vorliegenden Legierungsproben wurde mittels eines Verfahrens durchgeführt, das durch ASTM G 48 oder dessen begleitendes Verfahren vorgeschlagen wird. Beispielsweise wurde die Lochfraß-Korrosionsrate der Legierungsproben aus der Gewichtsverlustrate der Proben durch Eintauchen der Proben in eine Lösung von 10 Gew.-% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ über 24 Stunden bei einer konstanten Temperatur von 50°C gemessen. Bei dem Gewichtsverlusttest ist die Lochfraß-Korrosions-

beständigkeit, welche eine Probe aufweist, umso höher, je geringer der Gewichtsverlust der Legierungsprobe ist.

Bei dem anodischen Polarisations-test der Legierungsproben für ein Testen der Lochfraß-Korrosion wurde eine 0,5N HCl + 1N NaCl-Lösung oder eine 22%-ige NaCl-Lösung als Testlösung verwendet. Eine Potential-Strom-Kurve wurde erhalten, während man unter Verwendung eines Potentiostaten das Potential vom Korrosionspotential zum mehr anodischen Potential abtastete, und danach wurde die Lochfraß-Beständigkeit der Legierung aus der kritischen Stromdichte, der passiven Stromdichte und dem Lochfraß-Potential berechnet. Die Lochfraß-Korrosionsbeständigkeit der Legierung ist umgekehrt proportional zu sowohl der kritischen Stromdichte als auch der passiven Stromdichte. Zusätzlich ist die Lochfraß-Korrosionsbeständigkeit proportional zum Lochfraß-Potential, und dies bedeutet, dass die Lochfraß-Korrosionsbeständigkeit zunimmt, wenn sich die Kurve nach links verschiebt.

Ein besseres Verständnis der Erfindung kann erhalten werden, indem man die folgenden Beispiele betrachtet, welche dargelegt werden, um die vorliegende Erfindung zu erläutern, und die nicht als Beschränkung derselben angesehen werden sollten.

BEISPIEL I

Mit den Substanzen elektrolytisches Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän, Fe-Si, Fe-Cr-N, alle von kommerziell annehmbarem Qualitätsgrad, wurden gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen unter Stickstoffumgebung in einem Hochfrequenz-Induktionsofen jeweils 12 kg-Legierungsproben hergestellt. In dem Augenblick, in dem Teile, die Poren enthielten, durch ein radiografisches Verfahren nachgewiesen wurden, wurden diese entfernt.

Nachdem die resultierenden Gussblöcke 30 min lang einer Durchwärmung bei 1150°C unterzogen worden waren, wurden sie bei einer Endbearbeitungstemperatur von 1100°C zu einer Dicke von 3 mm warmgewalzt. Eisenzunder, der aufgrund des Warmwalzens auf der Oberfläche erzeugt worden war, wurde entfernt, indem man sie in einem Lösungsgemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure dekaptierte, wobei eine Temperatur von 66°C aufrechterhalten wurde. Danach wurden sie zu einer Dicke von 1 mm kaltgewalzt, 5 min bei einer Temperatur von 1100 bis 1150°C geglüht und in Wasser abgekühlt. Gleichermaßen wurde der Sinter, der aufgrund des Glühens auf der Oberfläche erzeugt wurde, entfernt.

TABELLE 1

Chemische Zusammensetzungen in den getesteten und den Bezugs-Legierungen

Einheit: Gew.-%

Legierung Nr.	C	Ni	Cr	Mo	Si	Mn	N	Andere
1	0,02	11,62	20,56	6,75	0,97	—	0,29	
2	0,03	7,65	20,82	6,94	0,95	—	0,28	
3	0,02	6,60	21,96	6,59	1,14	—	0,29	
4	0,02	5,03	20,92	6,84	0,99	—	0,28	
5	0,02	4,27	21,36	6,52	1,09	—	0,27	
6	0,03	2,15	20,61	6,83	0,96	—	0,26	

7	0,02	9,11	21,86	6,90	0,78	–	0,32	
8	0,01	8,12	21,80	6,76	0,79	–	0,29	
9	0,01	6,05	21,96	6,55	0,69	–	0,28	
10	0,15	7,68	21,91	6,47	0,86	–	0,29	
11	0,15	6,81	21,88	6,41	0,93	–	0,29	
12	0,16	5,81	21,89	6,55	0,88	–	0,32	
13	0,02	7,17	23,33	6,85	0,51	0,32	0,35	
14	0,03	5,25	23,63	2,84	0,52	0,38	0,37	
15	0,12	7,28	23,43	6,80	0,59	1,06	0,32	Ti 0,25
16	0,04	7,40	23,54	6,83	0,56	1,13	0,39	Cu 0,84
17	0,13	7,36	23,61	6,75	0,57	1,12	0,33	
18	0,09	5,52	21,15	6,01	0,72	1,02	0,35	
19	0,02	6,34	21,12	5,95	0,61	1,01	0,35	
20	0,10	2,21	22,31	6,14	1,12	1,03	0,34	
21	0,09	11,12	20,93	6,05	1,34	0,51	0,33	
22	0,12	6,53	20,27	5,69	1,26	0,56	0,32	
23	0,15	6,23	21,92	5,52	1,26	0,65	0,25	Ti 0,48
24	0,16	6,59	21,40	5,61	1,34	0,65	0,25	Ti 0,43
25	0,03	4,01	21,36	6,52	1,21	0,56	0,29	
26	0,02	3,99	21,42	6,30	1,25	0,70	0,31	
27	0,03	4,19	21,45	6,27	1,21	0,64	0,28	
28	0,02	6,05	28,01	7,03	1,01	–	0,48	
29	0,02	8,13	29,98	7,01	1,03	–	0,47	
30	0,02	10,08	29,45	7,12	1,06	–	0,45	
AISI304	0,07	8,61	19,59	0,74	0,61	–	0,04	
AISI316	0,08	11,06	16,97	2,57	0,52	–	0,03	
AISI316L	0,02	11,05	16,97	2,57	0,52	–	0,03	
SUS M329	0,02	7,75	21,66	–	0,43	0,89	0,007	
SUS329J1	0,06	5,68	23,05	1,34	0,34	0,47	–	
SAF2507	0,03	7,00	25,00	4,00	0,80	1,2	0,30	
UR52N+	0,03	8,00	25,00	3,80	1,00	1,0	0,26	Cu 1,5
ZERON100	0,03	9,00	26,00	4,00	1,00	1,0	0,30	W 1,5 Cu 1,0

BEISPIEL II.: Spannungskorrosions-Rissbildungs-Test

Die in Beispiel 1 erhaltenen Proben Nr. 1 bis 12 wurden bezüglich Spannungskorrosions-Rissbildung getestet. Dieser Test wurde mittels der Lehre eines Tests mit konstanter Ausdehnungsrate (TKAR) gemäß ASTM G 36 – 75 durchgeführt. Bei den Testbedingungen betrug die Kreuzkopf-Geschwindigkeit $4,41 \times 10^{-6}$ cm/s und die anfängliche Verformungsrate betrug $1,35 \times 10^{-5}$ /s. Die Proben

wurden mit SiC-Schmirkelpapieren Nr. 120 bis 600 poliert, mit Aceton entfettet, mit destilliertem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die End-Schmirkelrichtung wurde parallel zur Walzenrichtung gemacht.

Für die Messung der Bruchzeit wurden die Proben Nr. 1 bis 12 in jeweilige 1 I-Korrosionszellen eingetaucht, die 42 %-iges $MgCl_2$ enthielten, wobei eine Temperatur von $154^{\circ}C$ aufrechterhalten wurde. Als Bezug wurde die Legierung AISI 304 verwendet, die im Handel von Sammi Special Steel Co., Ltd., Korea erhältlich ist.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse dieses Spannungskorrosions-Rissbildungstests für die Proben Nr. 1 bis 6, und die Fig. 2A und 2B zeigen die Ergebnisse für die Proben Nr. 7 bis 12 und den Bezug, die Legierung AISI 304. Aus diesen Zeichnungen wird offenbar, dass die Legierungen gemäß der vorliegenden Erfindung dem Bezug bei der Beständigkeit gegen Spannungskorrosions-Rissbildung sehr überlegen sind.

BEISPIEL III: Lochfraß-Test (Gewichtsverlusttest)

Die Proben Nr. 1 bis 6 wurden einem Gewichtsverlusttest gemäß ASTM G 48 unterzogen. Nach dem Eintauchen der Proben Nr. 1 bis 6 in jeweilige 10 gew.-%ige $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ -Lösungen über 24 Stunden wurden deren Korrosionsgeschwindigkeiten durch Gewichtsverlust bewertet. Als Bezüge wurden AISI 316L und SUS M329, beide im Handel von Sammi Special Steel Co., Ltd., Korea, erhältlich, verwendet.

In Fig. 3 werden die Korrosionsgeschwindigkeiten der Proben mit den Bezügen gezeigt. Wie aus dieser Figur ersichtlich ist, sind die Proben Nr. 1 bis 6 rostfreie Stähle, die sogar noch korrosionsbeständiger als die Legierung AISI 316L sind und eine überlegene Korrosionsbeständigkeit relativ zu SUS M329, einem rostfreien Duplexphasen-Stahl, zeigen.

BEISPIEL IV: Lochfraßtest

(Anodischer Polarisations-test in einer Testlösung von 0,5N HCl + 1N NaCl)

Die Proben Nr. 1 bis 6, 19, 20 und 22 bis 27 wurden in ein Lösungsgemisch von 0,5N HCl und 1N NaCl bei $50^{\circ}C$ eingetaucht. Unter Verwendung eines Potentiostaten wurde das Potential vom Korrosionspotential in die anodische Richtung durchfahren, um Spannungs-Strom-Kurven zu erhalten. Als Bezugslegierungen wurden AISI 316L und SUS M 329, beides rostfreie Stähle, die im Handel von Sammi Special Steel Co., Ltd., Korea, erhältlich sind, verwendet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 gezeigt.

Aus Fig. 4 erkennt man, dass alle vorliegenden Legierungen, außer Nr. 6, breite passive Bereiche zeigen. Diese Figur zeigt auch, dass im Gegensatz zu den vorliegenden Legierungen die Bezüge AISI 316L und SUS M329 einen schweren Lochfraß zeigen, was eine rasche Korrosion demonstriert, wenn das Potential erhöht wird. Eine Betrachtung der Oberflächen der Proben Nr. 1 bis 5 nach dem Test enthüllte, dass auf der Legierungsoberfläche keine Grübchen vorlagen. Weiter zeigen die vorliegenden Legierungen eine Korrosionsbeständigkeit, die mit derjenigen von Titan, einem teuren Metall, vergleichbar ist.

TABELLE 2

Legierung	Aqui.	Ferrit-Gehalt	I_{krit}	Passiver Bereich	Passiver Strom	Lochfraß
Nr.	Cr/Ni	%	$\mu A/cm^2$	mV	$\mu A/cm^2$	
1	23,78/22,01	21	1300	1000≤	150	X
2	24,20/18,08	33	1125	1000≤	80	X
3	25,27/16,66	45	680	1000≤	17	X
4	24,26/15,16	54	620	1000≤	15	X
5	24,53/14,14	75	870	1000≤	20	X
6	23,89/12,06	84	5700	350	150	O
19	23,00/18,80	50	673	1000≤	15	X
20	25,14/16,82	80	742	490	52	OO
22	22,86/20,98	41	660	1000≤	13	X
23	24,34/19,81	85	1031	800	14	O
24	24,03/20,47	79	1120	800	15	O
25	24,71/14,98	65	720	1000≤	25	X
26	24,61/15,25	51	640	1000≤	18	X
27	24,58/14,94	47	589	1000≤	19	X
28	31,57/21,38	43	1090	1000≤	11	X
29	33,55/23,20	49	850	1000≤	9,5	X
30	33,17/24,63	61	1200	1000≤	10	X
AISI 316L	15,33/14,68	0	6100	170	—	OO
SUS M329	17,32/11,57	80	4500	—	—	OO

Bemerkung : X : kein Lochfraß, OO : starker Lochfraß

BEISPIEL V: Lochfraßtest (Anodischer Polarisations-test in einer künstlichen Meerwasser-Testlösung gemäß ASTM D-1141-52)

Künstliches Meerwasser wurde gemäß ASTM D-1141-52 hergestellt, das für eine Testlösung für die Proben Nr. 25 bis 27, erhalten in Beispiel I, verwendet werden sollte. Als Bezüge wurden AISI 304 und AISI 316, beides im Handel erhältliche rostfreie Stähle von Sammi Special Steel Co., Ltd., Korea, verwendet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 3

Lochfraßbeständigkeit in einer künstlichen Meerwasserlösung gemäß ASTM D-1141-52

Legierung	Nr.	Aqui. Cr/Ni	Passiver Bereich mV	Passive Stromdichte $\mu A/cm^2$	Lochfraß
	25	24,71/14,98	1000≤	< 10	X
	26	24,61/15,25	1000≤	< 10	X
	27	24,56/14,00	1000≤	< 10	X
AISI 304		16,26/14,00	500	< 10	OO
AISI 316		15,33/16,49	600	< 10	OO

Bemerkung: X: kein Lochfraß, OO: starker Lochfraß

BEISPIEL VI

Die Chrom/Nickel-Äquivalente der in Beispiel I erhaltenen Proben Nr. 13 bis 17 betrugen 25,96/19,28, 22,26/18,27, 26,13/21,98, 26,22/21,56 bzw. 26,23/22,65. Ein anodischer Polarisations-test wurde in einem Lösungsgemisch von 0,5N HCl und 1N NaCl auf die gleiche Weise wie in Beispiel IV durchgeführt, um Daten für die Korrosionsbeständigkeit zu erhalten. Die Ergebnisse der Testproben Nr. 13 bis 17 und von SUS 329J1, einem im Handel erhältlichen rostfreien Duplexphasen-Stahl, bezüglich mechanischer Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit sind in der nachstehenden Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4

Eigenschaften von getesteten und Bezugs-Legierungen

Legierung	Fließspannung	Zugspannung	Dehnung	I_{krit}	Passivität		Lochfraß
					Passiver Bereich	Passive Stromdichte	
Nr.	kg/mm ²	kg/mm ²	%	µA/cm ²	mV	µA/cm ²	
13	73,8	101,5	25,3	295	1010	11,2	X
14	73,2	98,9	29,2	3990	380	45,5	O
15	75,1	106,5	22,9	205	1010	24,2	X
16	76,3	109,2	28,4	150	1010	25,2	X
17	77,2	112,8	27,2	145	1010	9,6	X
SUS 329J1	68,1	81,2	23,5	8900	290	95,5	OO

Bemerkung : X : kein Lochfraß, O : Lochfraß, OO : starker Lochfraß

Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, sind die vorliegenden Legierungen den im Handel erhältlichen rostfreien Stählen bezüglich mechanischer Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit gegen die Lösung, die Chloridionen enthält, sehr überlegen.

BEISPIEL VII: Alterungswärmebehandlung

Unter Verwendung der in Beispiel I erhaltenen Proben Nr. 13 und 15 wurde die Wirkung einer Alterungswärmebehandlung bewertet. Die Proben wurden thermisch bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 950°C in einer Salzbadmischung aus BaCl₂ und NaCl behandelt. Eine Reihe von Tests, z.B. die Messung des Ferrit-Gehaltes, Zwischenkorn-Korrosionstest (gemäß ASTM 262 Durchführung C), Lochfraßtest (anodischer Polarisations-test in einer Lösung von 0,5N HCl + 1N NaCl bei 50°C) und mechanischer Test, wurden für die wärmebehandelten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 5 gezeigt.

Durch ein Punktezählverfahren aus optischen Mikrographien der Proben wurden die Ferrit-Gehalte der Proben erhalten, welche bei 850°C und 900°C ein etwa 15 %-geringeren Gehalt als bei jeder anderen Temperatur zeigten. Es wurde offenbar, dass der Ferrit-Gehalt nicht in großem Maß durch die Alterungszeit (10 Minuten bis 3 Stunden) beeinflusst wurde.

Die Ergebnisse des Zwischenkorn-Korrosionstests sagen aus, dass beide Proben bei 700°C mit der höchsten Geschwindigkeit und bei höheren Temperaturen mit einer verringerten Geschwindigkeit korrodiert werden. Man glaubt, dass die Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit, wenn die Temperatur erhöht wird, der Tatsache zuzuschreiben ist, dass Chrom in der Matrix-Struktur bei hohen Temperaturen leicht in den Sensibilisierungsbereich zurückdiffundiert.

Aus einer Betrachtung der Oberflächen der Proben vor und nach dem anodischen Polarisations-test wurde enthüllt, dass der Beginn des Lochfraßes an der Ferrit-Phase stattfand und seine Fortpflanzung keinerlei Bevorzugung für die Ferrit- und Austenit-Phasen aufweist.

BEISPIEL VIII: Auswirkung der Alterungswärmebehandlung

Die in Beispiel I erhaltene Probe Nr. 18 wurde in einer Salzbadmischung aus CaCl_2 und NaCl bei jeder der Temperaturen von 550, 650, 750, 850 und 950°C über eine Zeitspanne von 10, 30, 60 und 180 Minuten einer Alterung unterzogen. Bei dieser Probe wurde eine Betrachtung der Struktur, eine Messung des Ferrit-Gehaltes und ein Zwischenkorn-Korrosionstest gemäß ASTM A262, Durchführung C, durchgeführt. Mit Bezug auf die Zwischenkorn-Korrosionsgeschwindigkeit wurde gemäß ASTM G48 mit dem gleichen anodischen Polarisations-test wie in Beispiel IV, gefolgt von einem Lösungsgemisch von 0,5N HCl und 1N NaCl bei 50°C, ein Eintauchtest durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 6 gezeigt.

BEISPIEL IX: Auswirkung der Alterungswärmebehandlung

Die in Beispiel I erhaltenen Proben Nr. 19, 20 und 22 bis 24 wurden einer Alterungswärmebehandlung unterzogen. Diese Behandlung wurde in einer Salzbadmischung aus CaCl_2 und NaCl bei jeder der Temperaturen von 550, 650, 750, 850 und 950°C über eine Zeitspanne von 10, 30, 60 und 180 Minuten durchgeführt. Gleichmaßen wurden Betrachtungen der Struktur, Messungen des Ferrit-Gehalts und Zwischenkorn-Korrosionstests vorgenommen. Weiter wurden Lochfraßtests und mechanische Tests durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen 5 und 6 gezeigt.

TABELLE 5

Auswirkung der Alterungswärmebehandlung

Legierung Nr.	Ferrit-Gehalt %	² Alterungswärmebehandlung		³ Lochfraß-Potential mV (SHE)
		Temp. °C	Zwischenkorn-Korrosionsgeschwindigkeit mg/m ² h	
13	35	700	4250	kein Lochfraß
		750	320	kein Lochfraß
		800	290	870
		850	250	kein Lochfraß
		900	112	kein Lochfraß
15	40	700	3043	kein Lochfraß
		750	152	789
		800	146	kein Lochfraß
		850	144	kein Lochfraß
		950	110	kein Lochfraß

22	41	550	1200	kein Lochfraß
		650	1899	879
		750	3100	650
		850	670	kein Lochfraß
		900	125	kein Lochfraß
23	85	550	765	380
		650	812	376
		750	987	350
		850	234	378
		950	113	390
24	79	550	798	346
		650	805	312
		750	1012	298
		850	351	364
		950	120	387

TABELLE 6

Auswirkungen der Alterungswärmebehandlung

² Alterungswärmebehandlung						
Legierung Nr.	¹ Ferrit-Gehalt %	Temp. °C	Zwischenkörn- Korr.-Geschw. mg/m ² h	³ Lochfraß- Potential mV(SHE)	Lochfraß- Korr.-Geschw. mdd	passive Stromdichte µA/cm ²
18	80	550	650	keines	42	9
		650	1234	912	125	15
		750	1100	680	150	18
		850	213	keines	54	10
		950	108	keines	57	9
19	50	im Glühen	—	keines	—	3
		550	—	keines	—	6
		650	—	keines	—	7
		750	—	842	—	6
		850	—	keines	—	10
		950	—	keines	—	5
20	80	im Glühen	—	834	—	5
		550	—	459	—	25
		650	—	478	—	18
		750	—	513	—	13
		850	—	543	—	11
		950	—	650	—	8

- Bemerkung: ¹ wenn Glühbehandlung
² Behandlung über 10 Minuten
³ in anodischem Polarisationsstest,
keines: keine Lochfraßerzeugung

BEISPIEL X: Auswirkung einer Kaltverarbeitung

Mit den Hauptsubstanzen elektrolytisches Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän, Fe-Si, Fe-Cr-N, alle von kommerziellem Reinheitsgrad, wurden 12 kg Legierungsprobe Nr. 21 gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung unter Stickstoffatmosphäre in einem Hochfrequenz-Induktionsofen hergestellt. In dem Augenblick, in dem Teile, die Poren enthielten, durch Radiographie nachgewiesen wurden, wurden diese entfernt.

Nachdem der resultierende Gussblock über 30 Minuten einer Durchwärmung bei 1200°C unterzogen worden war, wurde er zu einer Dicke von 3 mm warmgewalzt. Walzzunder, der aufgrund des Warmwalzens auf der Oberfläche erzeugt wurde, wurde durch Dekapieren derselben in einem Lösungsgemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure entfernt, wobei eine Temperatur von 66°C aufrechterhalten wurde.

Danach wurde er thermisch 10 Minuten bei 1150°C behandelt, auf Raumtemperatur abgeschreckt, was eine Kaltverarbeitungsrate von 0 %, 10 %, 30 % und 60 % auf der Grundlage der Dickeverringerng ergab. Danach wurde er 5 min bei 1000°C einer Umkristallisation unterzogen. Der Äquivalentwert von Cr/Ni in der vorliegenden Legierung betrug 22,76/24,90.

Es wurde eine Alterungswärmebehandlung durchgeführt, in welcher die hergestellte Probe in eine Salzbadmischung aus CaCl_2 und NaCl bei jeder der Temperaturen von 650, 750, 850 und 950°C über eine Zeitspanne von 10, 30 und 180 min eingetaucht wurde und in Wasser bei Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Ein Zwischenkorn-Korrosionstest (gemäß ASTM A262, Durchführung C) und ein anodischer Polarisationsstest (50°C, 0,5N HCl + 1N NaCl, Durchfahrgeschwindigkeit 20 mV/min) wurden durchgeführt. Was die Zwischenkorn-Korrosionsgeschwindigkeit gemäß der Alterungstemperatur betrifft, war diese bei 750°C am schnellsten, während sie bei 950°C am langsamsten war.

Eine Röntgenstrahl-Beugungsanalyse ergab, dass ein sigma-Phase in den Proben nachgewiesen wurde, welche bei 850°C oder 950°C alterungsbehandelt worden waren. Diese sigma-Phase wurde aufgrund der Zersetzung von Ferrit bei der Alterungswärmebehandlung erzeugt, und man glaubt, dass sie eine Phasengrenze, einen Hauptort der Erzeugung eines Kristallkerns von Carbide, verringert, was zu einer Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit beiträgt.

Im Fall der Durchführung von sowohl Kaltverarbeitung als auch Wärmebehandlung brachte eine große Verarbeitungsgeschwindigkeit eine größere Verringerung der Korngröße mit sich. Was die Korrosionsgeschwindigkeit gemäß der Korngröße betrifft, war sie am größten für die größte Korngröße, die aus der Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 650°C oder 750°C resultierte. Andererseits wurde die Korrosionsgeschwindigkeit, wenn die Korngröße geringer wird, verringert. Dies sagt aus, dass der Sensibilisierungsgrad mit einer großen, groben Größe zunimmt.

Wenn dagegen die Alterungswärmebehandlung nicht durchgeführt wurde, nahm die Korrosions

geschwindigkeit mit feiner Korngröße, die aus der thermomechanischen Behandlung resultierte, im anodischen Polarisationsstest zu. Dies wird der Tatsache zugeschrieben, dass der Auslösungspunkt für einen Lochfraß relativ häufig wird, wenn die Korngröße kleiner wird. Derartige Proben mit thermomechanischer Behandlung wurden einer Alterungswärmebehandlung und dann einem anodischen Polarisationsstest unterzogen. Von den resultierenden Proben unter den Bedingungen von 650°C und 30 min war eine mit der geringsten Korngröße von der besten anodischen Polarisationsbeständigkeit.

BEISPIEL XI

In diesem Beispiel wurden die Proben Nr. 2 bis 5 bezüglich der Auswirkung von Kaltverarbeitung getestet. Die geglühten Proben von Beispiel I wurden zu jeder der Raten von 0, 10, 30, 40, 50 und 60 % kaltgewalzt, gefolgt von der Durchführung eines Spannungskorrosions-Rissbildungs-Tests (42 %-iges MgCl_2 , ASTM-STANDARD G 36 – 75) und eines mechanischen Tests.

Bezüglich der Auswirkung der Kaltverarbeitung auf die Spannungskorrosions-Rissbildungsbeständigkeit, wurde die Probe Nr. 2, die reich an Austenit war, hoch beständig, als die Kaltverarbeitungsrate weiter erhöht wurde. Andererseits wurden die anderen Proben, die relativ reich an Ferrit waren, mit erhöhter Kaltverarbeitungsrate wenig beständig. Man glaubt, dass diese Tendenz der Tatsache zuschreibbar ist, dass die äußeren Spannungen erschöpft werden, um den weichen Austenit kaltzuverfestigen, und der so kaltverfestigte Austenit die Bewegungen von Versetzungen verhindert, wodurch die Fortpflanzung von Rissen verhindert wird. Wenn jedoch Ferrit reichlich vorliegt, verursachen die äußeren Spannungen eine innere Verformung in dem Ferrit, welche die Fortpflanzung von Rissen erzwingt.

Nachdem die Probe Nr. 4 kaltverarbeitet worden war, wurden mechanische Eigenschaften gemessen. Bei der Verarbeitungsrate von 0 % zeigte sie eine Dehngrenze von 50 kg/mm², eine Zugfestigkeit von 75 kg/mm² und eine Vickers-Härte von 280. Bei der Verarbeitungsrate von 60 % waren diese mechanischen Eigenschaften verbessert, z.B. eine Dehngrenze von 100 kg/mm², eine Zugfestigkeit von 120 kg/mm² und eine Vickers-Härte von 395.

BEISPIEL XII: Herstellung von rostfreiem Stahl

Mit den Substanzen elektrolytisches Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän, Fe-Si, Fe-Cr-N, alle von kommerziellem Reinheitsgrad, wurden 30 kg von jeder Legierungsprobe gemäß den in Tabelle 7 angegebenen Zusammensetzungen in einem Vakuum-Hochfrequenzinduktionsofen hergestellt.

Nachdem die resultierenden Gussblöcke 120 min bei 1250°C einer Durchwärmung unterzogen worden waren, wurde sie zu einer Dicke von 4 mm warmgewalzt. Walzzunder, der aufgrund des Warmwalzens auf der Oberfläche erzeugt worden war, wurde durch Dekapieren derselben in einem Lösungsgemisch aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure entfernt, wobei eine Temperatur von 66°C aufrechterhalten wurde. Danach wurden sie zu einer Dicke von 1 mm kaltgewalzt, 5 min bei einer Temperatur von 1125°C geglüht und in Wasser abgekühlt. Gleichermaßen wurde der Sinter, der aufgrund des Glühens auf der Oberfläche erzeugt worden war, entfernt.

TABELLE 7

Chemische Zusammensetzung der getesteten Legierungen

Einheit: Gew.-%

Legierung Nr.	C	Ni	Cr	Mo	Si	Mn	N	Andere
31	0,04	7,90	23,20	5,70	0,60	0,03	0,33	Ti 0,65
32	0,03	5,50	25,70	4,30	0,60	0,02	0,36	
33	0,03	5,60	26,30	5,00	0,60	0,02	0,43	
34	0,03	5,20	21,00	6,80	1,00	1,90	0,27	Ti 1,5 W 2,5
35	0,04	5,10	22,30	4,60	1,00	1,90	0,27	Ti 1,4 W 2,6
36	0,04	3,80	24,80	4,10	1,00	3,10	0,35	Ti 1,7 W 2,6
37	0,02	7,10	19,90	6,60	0,90	0,06	0,21	Ti 0,71
38	0,03	7,00	23,00	5,60	0,50	0,05	0,33	B 0,001 Ti 0,72 Al 0,001
39	0,03	7,00	26,00	5,10	0,50	0,50	0,41	B 0,001 Ti 0,72 W 0,7
40	0,03	4,58	30,55	2,50	0,50	0,50	0,51	B 0,005 Ti 0,75 Al 0,012
41	0,03	7,90	33,70	3,10	0,80	0,60	0,44	B 0,001 Ca 0,005
42	0,03	8,20	34,90	2,50	0,60	0,50	0,49	B 0,001 Ca 0,002 V 0,5 Mg 0,003
43	0,03	6,20	20,50	5,40	0,61	0,41	0,26	Cu 1,9
44	0,02	7,40	23,50	4,30	0,42	0,53	0,34	Cu 0,72
45	0,03	8,50	25,90	5,00	0,53	0,56	0,36	Cu 0,65
46	0,03	7,50	23,10	5,60	0,61	0,64	0,32	Cu 0,71 W 1,2
47	0,03	7,00	23,30	5,50	0,50	0,62	0,33	Cu 0,85 Ti 0,75

Wenn sie mit den in Beispiel I erhaltenen Proben verglichen werden, zeigen die Proben Nr. 38 bis 42, die jeweils Bor, Aluminium, Calcium, Magnesium oder Kombinationen derselben enthalten, eine verbesserte Wärmeverarbeitbarkeit. Das heißt, es trat eine bemerkenswerte Verringerung von Kantenrissen auf, die gewöhnlich an den entgegengesetzten Kanten der heißen Platte erschienen.

BEISPIEL XIII: Vergleich der Korrosionsbeständigkeit

Die in Beispiel XII erhaltenen Proben Nr. 31 und 37 wurden in eine 6%-ige FeCl_3 -Lösung und getrennt in ein Lösungsgemisch aus 7 % H_2SO_4 , 3 % HCl , 1 % FeCl_3 und 1 CoCl_2 eingetaucht, um ihre kritischen Lochfraßtemperaturen zu messen. Dafür wurden die Korrosionsgeschwindigkeiten aus Messungen des Gewichtsverlustes nach 24-stündigem Eintauchen derselben in die Lösungen bei einem Temperaturintervall von 50°C berechnet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 8 gezeigt.

Für die Messungen der anodischen Polarisationsbeständigkeit wurden die Proben in ein Lösungsgemisch aus 0,5N HCl und 1N NaCl bei einer aufrechterhaltenen Temperatur von 70°C und getrennt in eine 22%-ige NaCl -Lösung bei einer aufrechterhaltenen Temperatur von 80°C eingetaucht. Unter Verwendung eines Potentiostaten wurde das Potential vom Korrosionspotential in die anodische Richtung durchfahren, um Spannungs-Strom-Kurven zu erhalten. Als Bezug wurde SAF2507, ein im Handel erhältlicher rostfreier Stahl, verwendet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 8 gezeigt. Die Fig. 5 und 6 zeigen die überlegene Korrosionsbeständigkeit der vorliegenden Legierungen.

TABELLE 8

Kritische Lochfraßtemperatur und anodische Polarisationsbeständigkeit

Legierung Nr.	Kritische Lochfraßtemp. °C		Anodische Polarisationsbeständigk.	
	6 % FeCl ₃	¹ Lösungsgemisch	70°C 0,5N HCl + 1N NaCl	80°C 22 % NaCl
31	≥Sp.	95 – 90	kein Lochfraß	
37	95 – 90	85 – 80	kein Lochfraß	
SAF2507	85 – 80	65 – 60	starker Lochfraß	

¹ 7 % H₂SO₄ + 3 % HCl + 1 % FeCl₃ + 1 % CuCl₂**BEISPIEL XIV: Auswirkung der Alterungswärmebehandlung**

Um die Auswirkung von Titan auf die Alterungswärmebehandlung zu bewerten, wurden die Proben Nr. 31 bis 33 und 37 1 Stunde bei 800°C einer Alterungswärmebehandlung und dann einem Zwischenkorn-Korrosionstest (Huey-Test) unterzogen. Die Korrosionsgeschwindigkeiten der Proben betrugen 131, 667, 635 bzw. 159 mg/m²h.

Es zeigte sich, dass die Probe Nr. 31, die eine geeignete Menge an Titan enthält, den Proben Nr. 32 und 33 ohne Titan bezüglich der Korrosionsbeständigkeit, selbst nach Alterungswärmebehandlung, überlegen war. Die Fig. 7 und 8 zeigen die Korrosionsbeständigkeit der vorliegenden Legierungen und eines Bezugs nach einer Wärmebehandlung.

BEISPIEL XV

Die in Beispiel XII erhaltenen Proben Nr. 37 und 43 bis 47 wurden 24 Stunden bei 80°C in eine 10%-ige Schwefelsäurelösung und getrennt 24 Stunden bei 25°C in eine 10%-ige Salzsäurelösung eingetaucht, um ihre Korrosionsgeschwindigkeiten zu messen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 9 gezeigt. Wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, gestattet die Zugabe von Kupfer, dass die Legierung bezüglich der Korrosionsbeständigkeit gegen Säure verbessert wird.

TABELLE 9

Auswirkung der Cu-Zugabe

Legierung Nr.	Korrosionsgeschwindigkeit (80°C, 10%-ige H ₂ SO ₄ , mdd)	Korrosionsgeschwindigkeit (25°C, 10%-ige HCl, mdd)
37	139	959
43	71	932
44	56	899
45	55	901
46	47	786
47	49	790
SAF 2507	84	3362
UR52N+	115	2004
Zeron 100	403	2546

Andere Merkmale, Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, die hierin offenbart sind, werden dem Fachmann nach Lesen der vorstehenden Offenbarungen leicht ersichtlich. In dieser Hinsicht können, obwohl spezielle Ausführungsformen der Erfindung in beträchtlicher Einzelheit beschrieben worden sind, Variationen und Abwandlungen dieser Ausführungsformen bewirkt werden, ohne vom Bereich der Erfindung, wie sie beansprucht ist, abzuweichen.

0.683 241

10.10.00

1. Korrosionsbeständiger duplexphase rostfreier Stahl, umfassend:

20-30 Gew.-% Chrom, 3-9 Gew.-% Nickel, 5-8 Gew.-% Molybdän, 0,20 Gew.-% oder weniger Kohlenstoff, 0,5-2,0 Gew.-% Silizium, 3,5 Gew.-% oder weniger Mangan, 0,25-0,5 Gew.-% Stickstoff; und

gegebenenfalls mindestens ein Grundstoff der Gruppe bestehend aus 1,5 Gew.-% oder weniger Titan, 3 Gew.-% oder weniger Wolfram, 2 Gew.-% oder weniger Kupfer und 2 Gew.-% oder weniger Vanadium; und/oder

10

gegebenenfalls mindestens ein Grundstoff der Gruppe bestehend aus 0,001-0,01 Gew.-% Bor, 0,001-0,1 Gew.-% Magnesium, 0,001-0,1 Gew.-% Kalzium und 0,001-0,2 Gew.-% Aluminium;

15 und eine Bilanz von Eisen.

FIG. 1

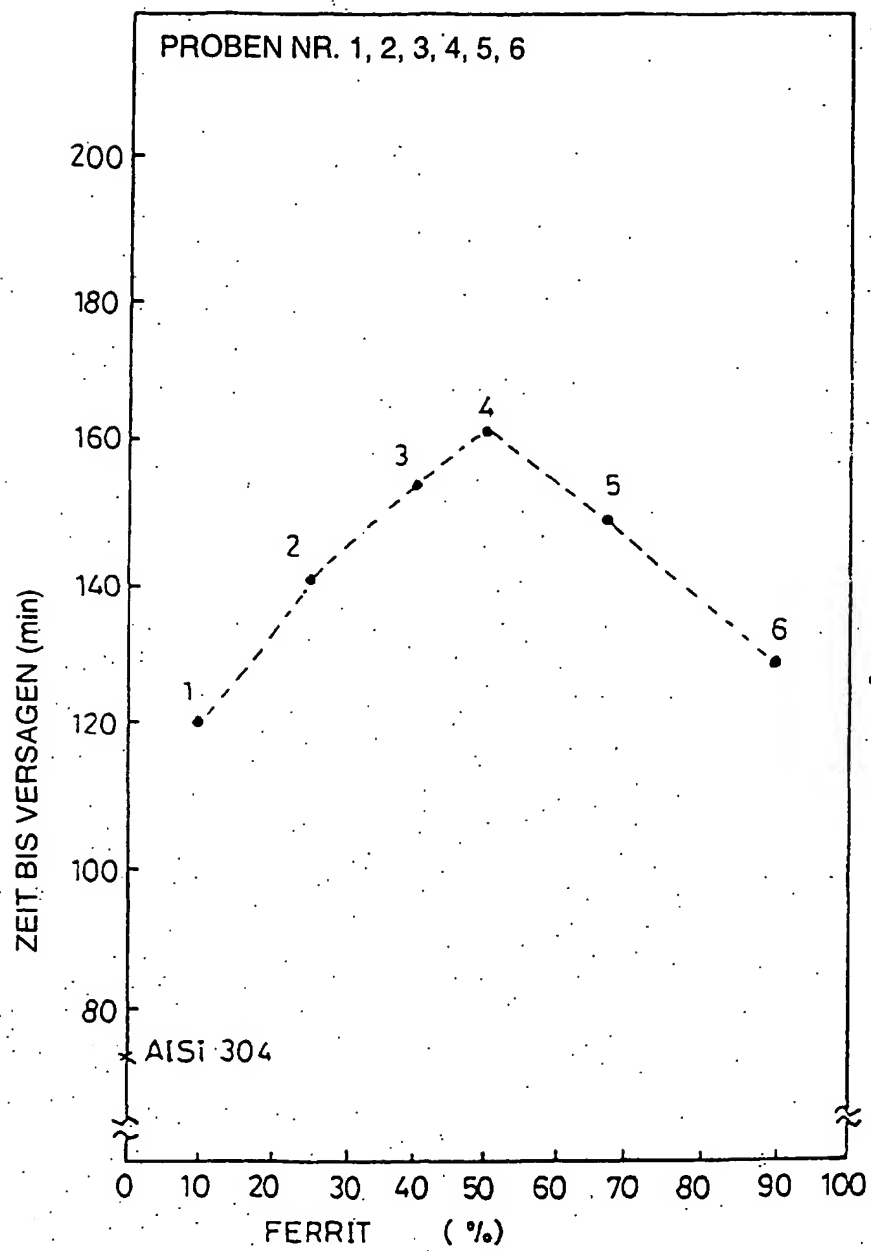


FIG. 2A

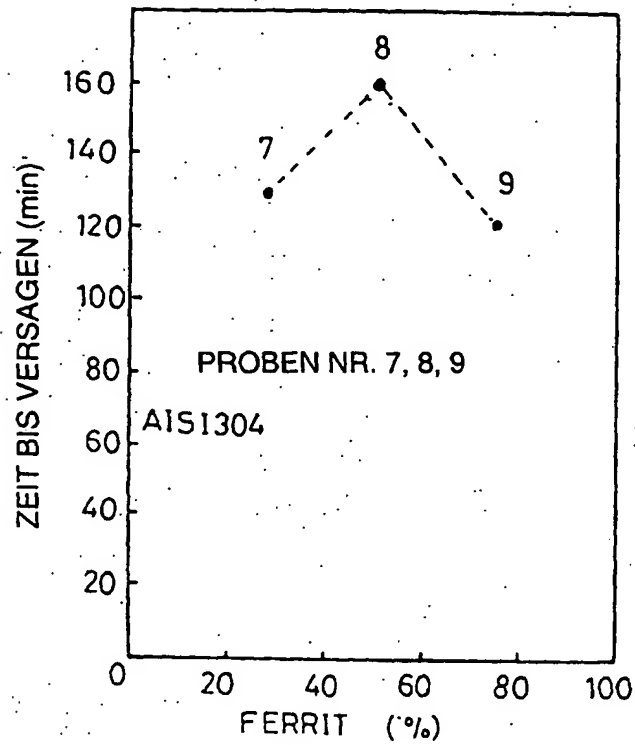
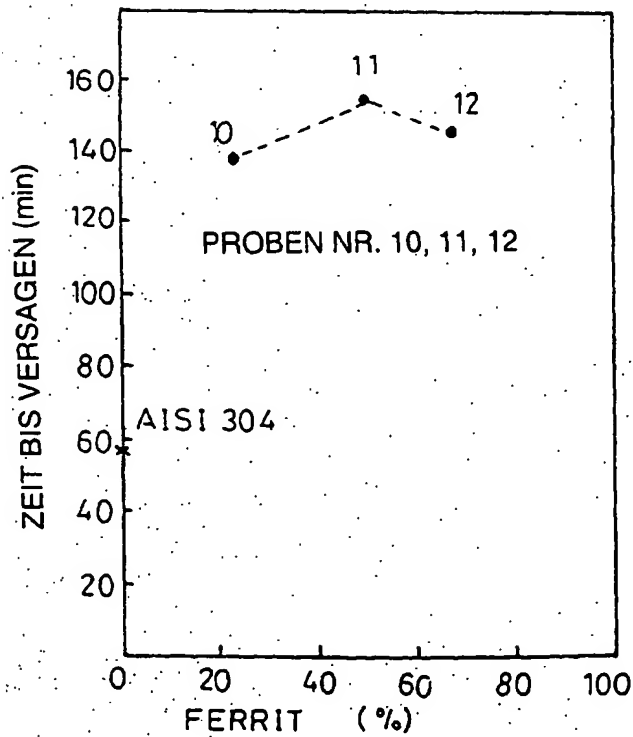


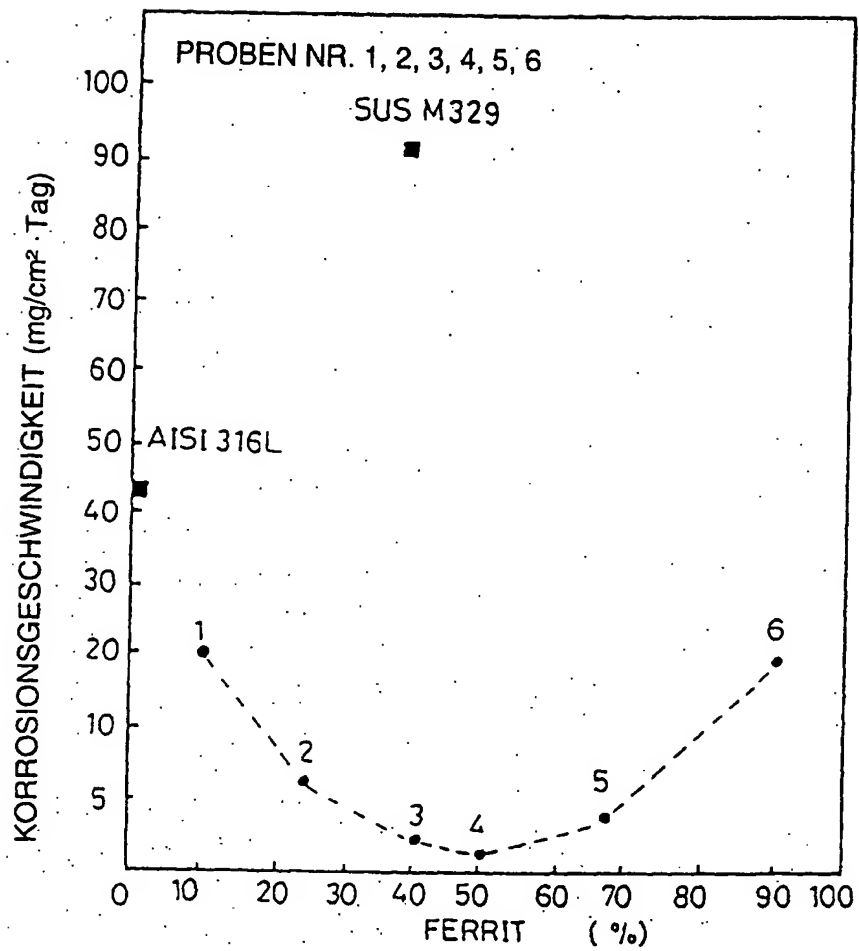
FIG. 2B



18.10.00

3/9

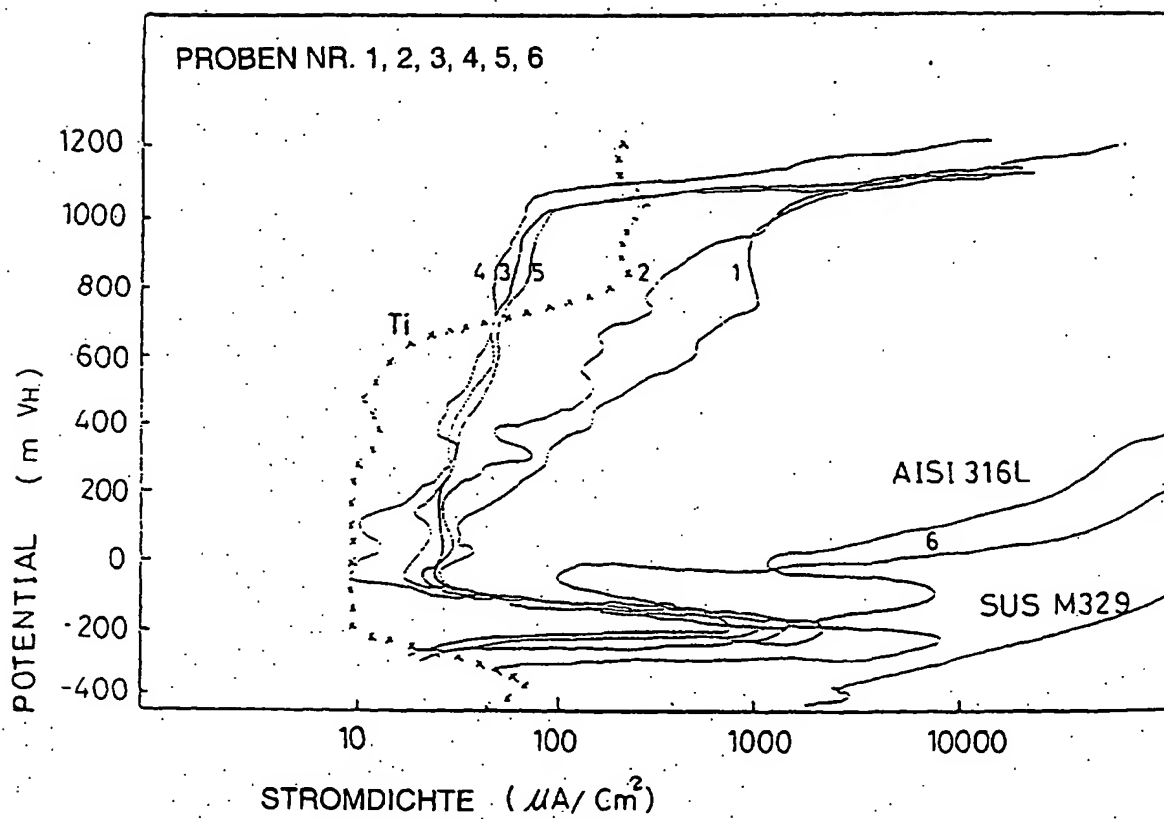
FIG. 3



18.10.00

4/9

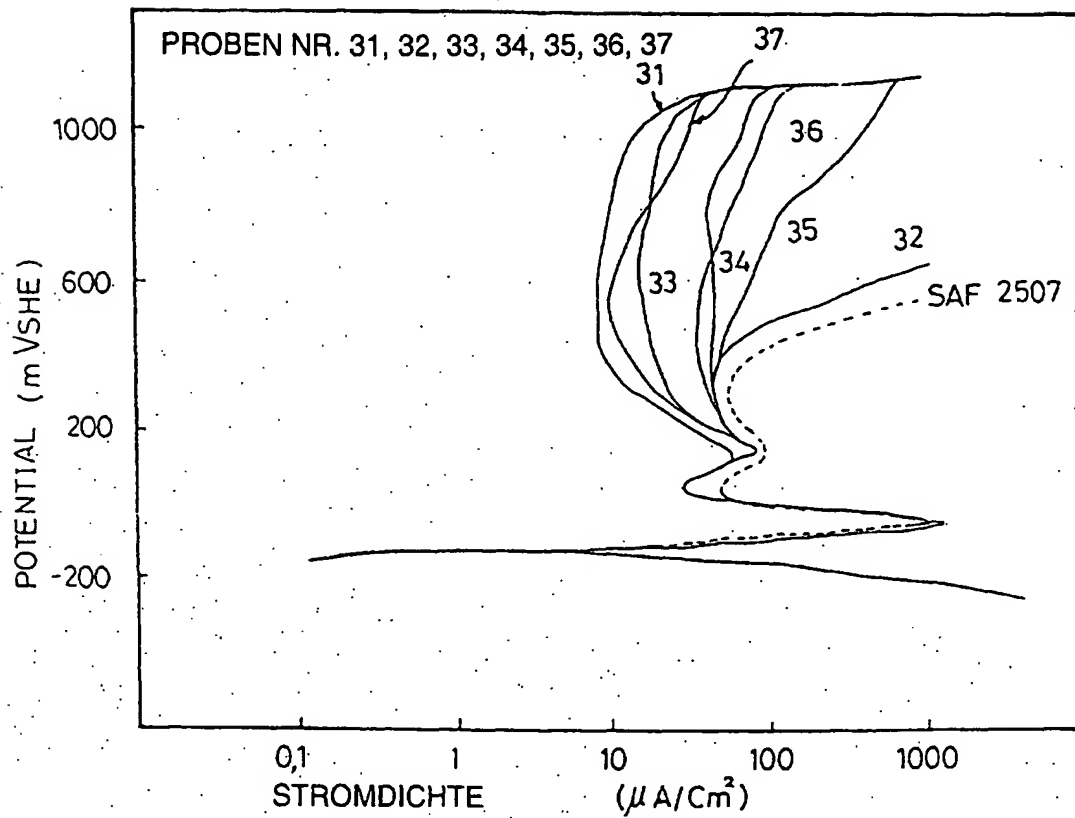
FIG. 4



18.10.00

5/9

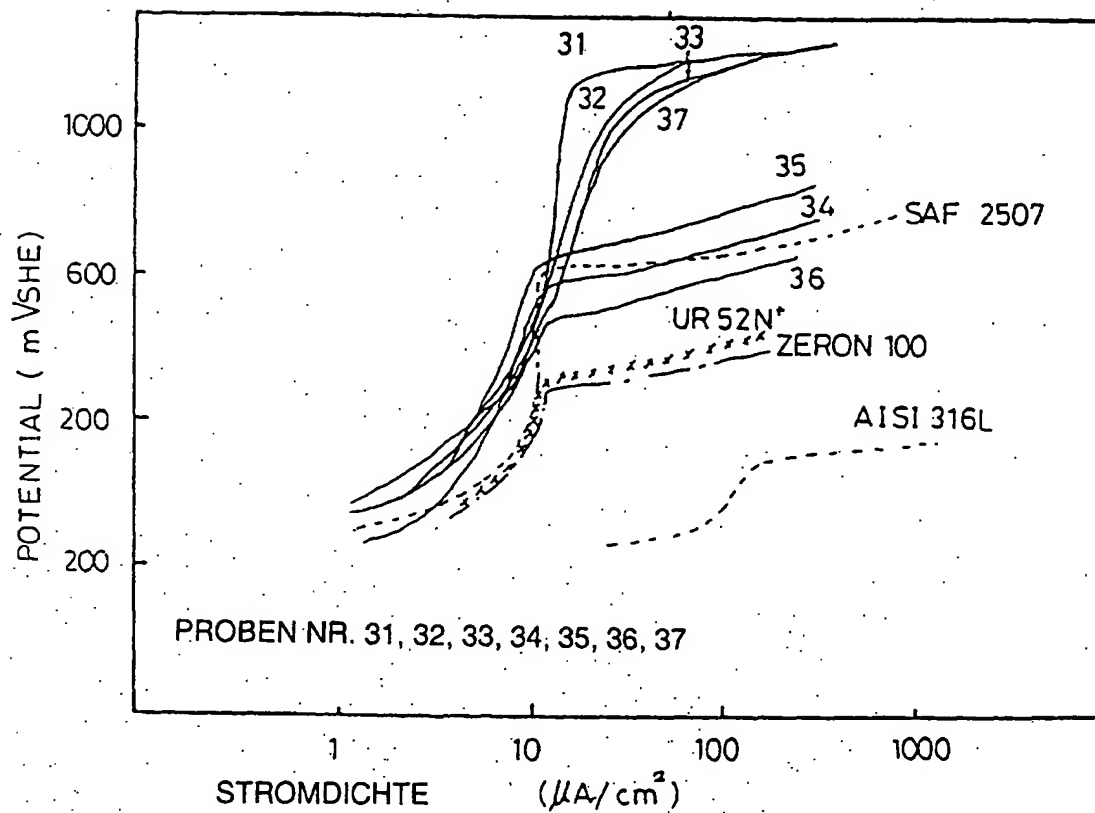
FIG. 5



18.10.00

6/9

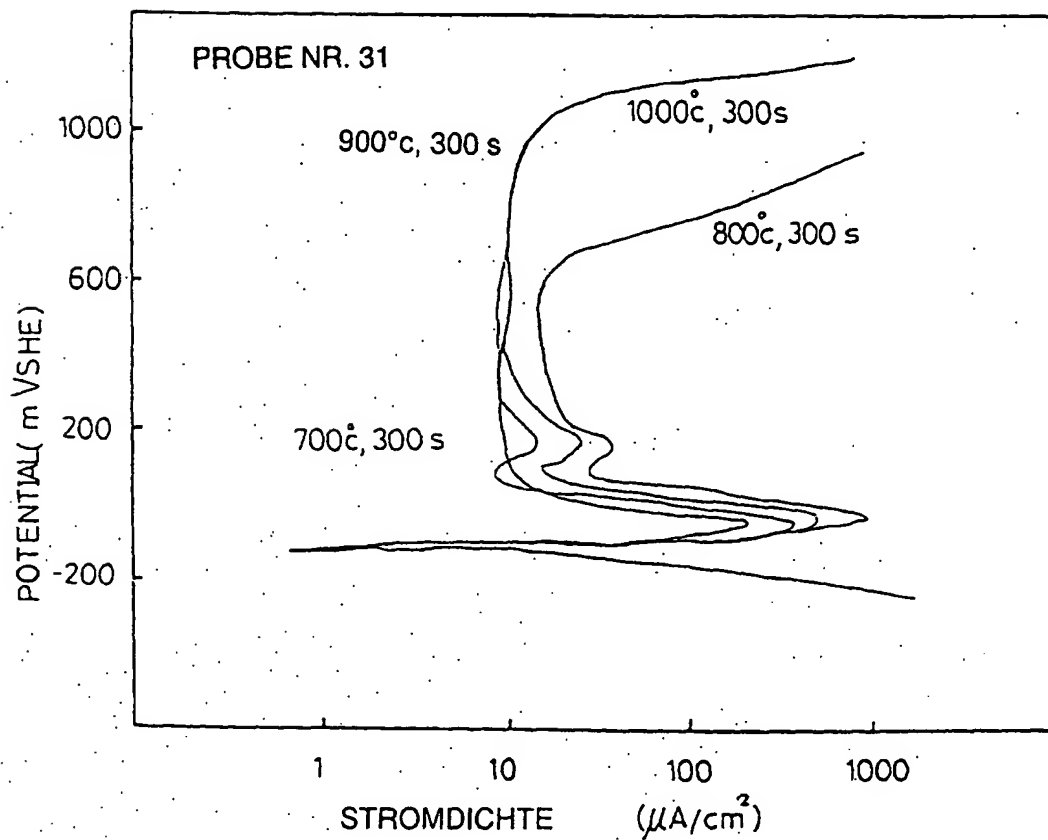
FIG. 6



18-10-00

7/9

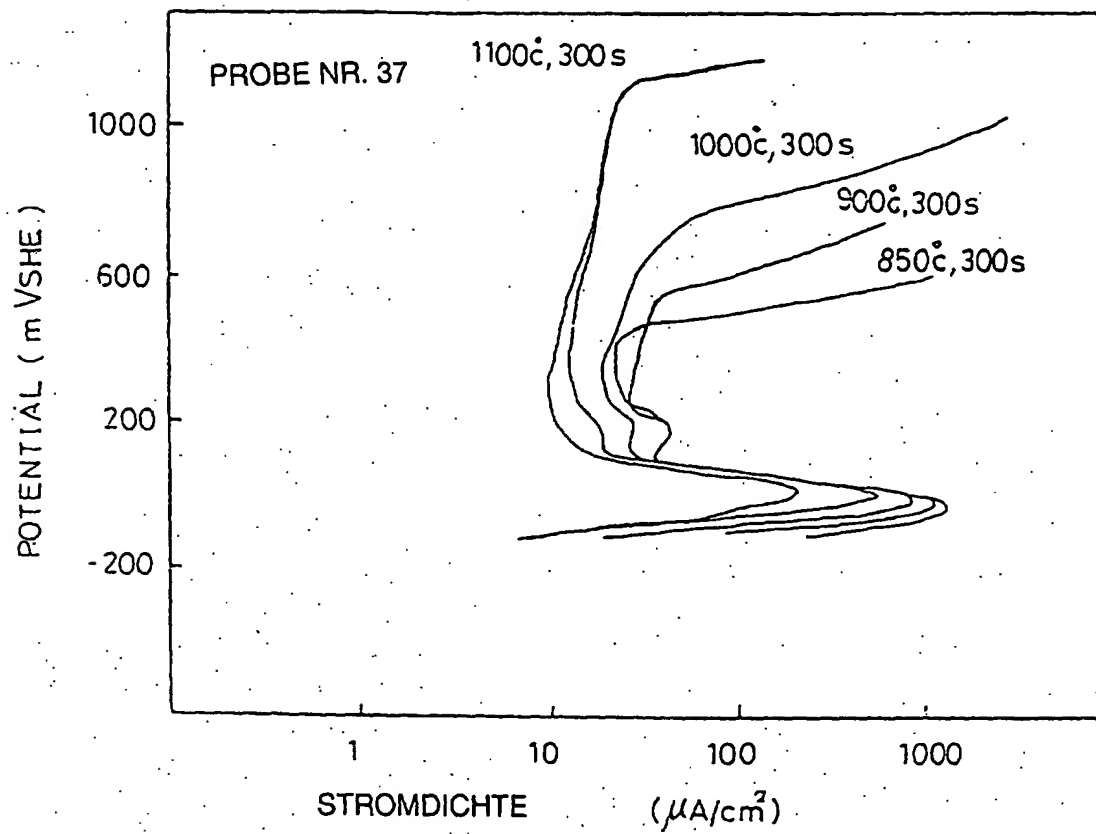
FIG. 7A



18.10.00

8/9

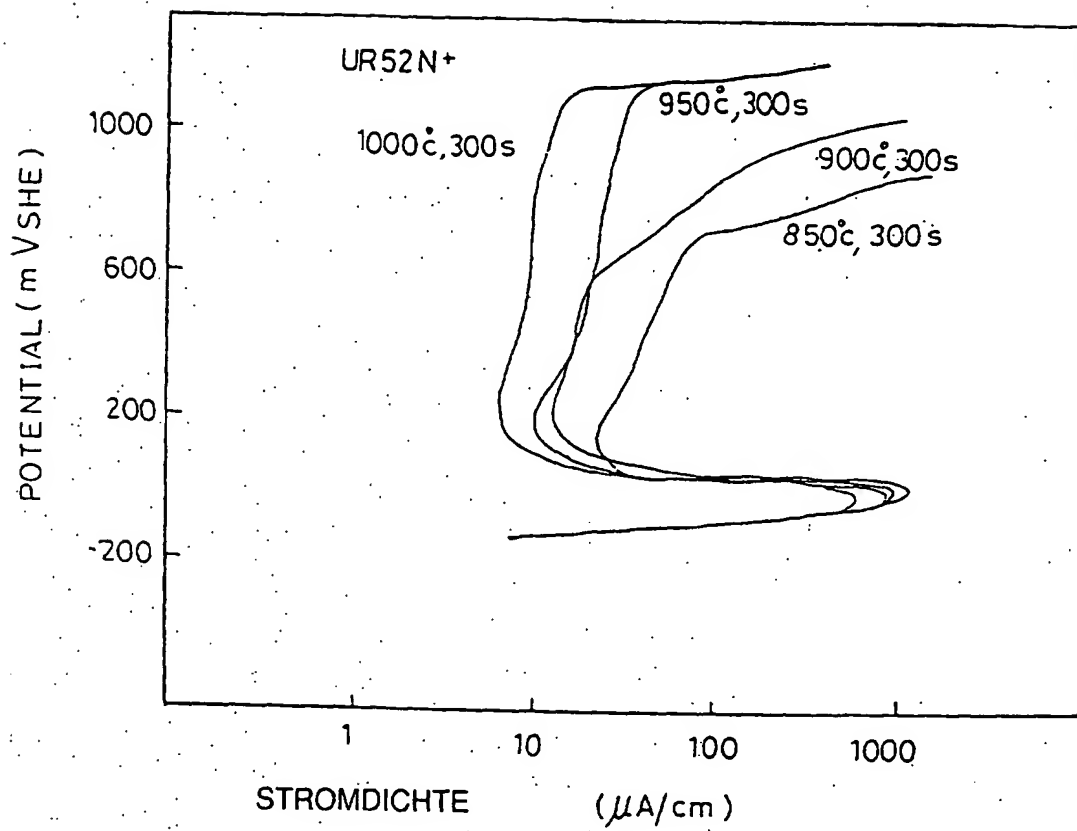
FIG. 7B



18.10.00

9/9

FIG. 8



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.